

528835

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/028486 A2

- | | |
|---|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁷ : A61K 7/02 , 7/04, 7/42, C08F 265/06 | (81) États désignés (<i>national</i>) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW. |
| (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/002848 | (84) États désignés (<i>régional</i>) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). |
| (22) Date de dépôt international : 26 septembre 2003 (26.09.2003) | |
| (25) Langue de dépôt : français | |
| (26) Langue de publication : français | |
| (30) Données relatives à la priorité : 02/11949 26 septembre 2002 (26.09.2002) FR 02/16437 20 décembre 2002 (20.12.2002) FR 03/06121 21 mai 2003 (21.05.2003) FR | |
| (71) Déposant (<i>pour tous les États désignés sauf US</i>) : L'ORÉAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). | |
| (72) Inventeur; et | |
| (75) Inventeur/Déposant (<i>pour US seulement</i>) : BLIN, Xavier [FR/FR]; 24, rue de Staél, F-75015 Paris (FR). | |
| (74) Mandataire : BOULARD, Denis; L'Oréal D.I.P.I., 25-29 quai Aulagnier, F-92600 Asnières (FR). | |

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera républiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 2004/028486 A2

(54) Title: COMPOSITION COMPRISING A SEQUENCED POLYMER AND A GELLING AGENT

(54) Titre : COMPOSITION COMPRENANT UN POLYMÈRE SÉQUENCÉ ET UN AGENT GÉLIFIANT

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic composition comprising at least one non-elastomer, filmogenic, linear, sequenced, ethylenic polymer and in a cosmetically acceptable liquid medium and a gelling agent of said organic liquid medium. The invention also relates to the combination of said sequenced polymer and a gelling agent in order to improve the texture and application of said composition on keratin fibres.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène non élastomère, et un agent gélifiant dudit milieu liquide organique. L'invention a encore pour objet l'utilisation de l'association d'un tel polymère séquencé et d'un agent gélifiant pour améliorer la texture et l'application de ladite composition sur les matières kératiniques.

23 MAR 2005

Composition comprenant un polymère séquencé et un agent gélifiant

La présente invention se rapporte à une composition cosmétique de maquillage ou de soin de la peau, y compris du cuir chevelu, aussi bien du visage que du corps humain, des lèvres ou des phanères des êtres humains, comme les cheveux, les cils, les sourcils ou 5 les ongles, contenant un polymère séquencé particulier.

La composition peut être une poudre libre ou compactée, un fond de teint, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un blush, un rouge à lèvres, un baume à lèvres, un brillant à lèvres, un crayon à lèvres ou à yeux, un mascara, un eye-liner, un vernis à 10 ongles ou encore un produit de maquillage du corps ou de coloration de la peau.

Les compositions connues présentent une mauvaise tenue dans le temps et en particulier une mauvaise tenue de la couleur. Cette mauvaise tenue se caractérise par une modification de la couleur (virage, palissement) généralement par suite d'une interaction 15 avec le sébum et/ou la sueur sécrétés par la peau dans le cas de fond de teint et de fard ou d'une interaction avec la salive dans le cas des rouges à lèvres. Ceci oblige l'utilisateur à se remaquiller très souvent, ce qui peut constituer une perte de temps.

Les compositions de maquillage pour les lèvres et la peau dites « sans transfert » sont 20 des compositions qui présentent l'avantage de former un dépôt qui ne se dépose pas, au moins en partie, sur les supports avec lesquels elles sont mises en contact (verre, vêtements, cigarette, tissus).

Les compositions sans transfert connues sont généralement à base de résines de silicium 25 et d'huiles de silicium volatiles et, bien que présentant des propriétés de tenue améliorées, ont l'inconvénient de laisser sur la peau et les lèvres, après évaporation des huiles de silicium volatiles, un film qui devient inconfortable au cours du temps (sensation de dessèchement et de tiraillement), écartant un certain nombre de femmes de ce type de rouge à lèvres.

30 Les compositions sans transfert connues contiennent des huiles volatiles associées à des polymères filmogènes pouvant être solubles dans les huiles, de façon à limiter le transfert de couleur. L'introduction de ces polymères en solution dans des solvants volatils présente cependant l'inconvénient de conduire à des formules parfois de faible viscosité 35 notamment du fait de l'utilisation d'huile très peu visqueuse et en particulier d'huiles volatiles. Cette faible rhéologie s'accompagne d'une application délicate et inesthétique.

d'autant plus que le séchage du à la présence des volatiles peut fixer ces inhomogénéités du dépôt.

Il subsiste un besoin d'un produit cosmétique qui soit à la fois de bonne tenue, non
5 transfert, de bonne texture, facile à appliquer et conduisant à un dépôt homogène.

La composition de l'invention peut en particulier constituer un produit de maquillage du corps, des lèvres ou des phanères d'êtres humains ayant en particulier des propriétés de soin et/ou de traitement non thérapeutique. Elle constitue notamment un rouge à lèvres ou
10 un brillant à lèvres, un fard à joues ou à paupières, un produit pour tatouage, un mascara, un eye-liner, un vernis à ongles, un produit de bronzage artificiel de la peau, un produit de coloration ou de soin des cheveux.

De façon surprenante, les inventeurs ont trouvé qu'une composition, contenant un milieu
15 liquide organique cosmétiquement acceptable, au moins un polymère séquencé particulier et un agent gélifiant dudit milieu présente de bonnes propriétés d'étalement et de glissant et permet d'obtenir un maquillage homogène. En outre, la composition est brillante, non-transfert et de bonne tenue.

20 De façon plus précise, l'invention a pour premier objet une composition cosmétique contenant, dans un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, au moins un polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène non élastomère, et un agent gélifiant dudit milieu liquide organique.

25 La présente invention a également pour objet une composition cosmétique contenant, dans un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, au moins un polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène exempt de motif styrène, et un agent gélifiant dudit milieu liquide organique.

30 L'invention se rapporte aussi à un procédé de maquillage de la peau et/ou des lèvres et/ou des phanères consistant à appliquer sur la peau et/ou les lèvres et/ou les phanères la composition tel que définie précédemment.

35 La composition selon l'invention peut être appliquée sur la peau aussi bien du visage que du cuir chevelu et du corps, des muqueuses comme les lèvres, de l'intérieur des paupières inférieures, et des phanères comme les ongles, les cils, les cheveux, les sourcils, voire les poils.

De préférence, la composition selon l'invention est une composition non rincée.

L'invention se rapporte également à l'utilisation cosmétique de la composition définie ci-dessus pour améliorer l'homogénéité du maquillage sur la peau et/ou les lèvres et/ou les phanères.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'un agent gélifiant dans une composition contenant un polymère séquencé tel que décrit précédemment pour obtenir une composition de bonne texture, facile à appliquer et conduisant sur les lèvres et/ou les phanères à un dépôt brillant, non transfert et /ou de bonne tenue et/ou homogène.

Polymère séquencé :

15 La composition selon la présente invention contient au moins un polymère séquencé. Par polymère "séquencé", on entend un polymère comprenant au moins 2 séquences distinctes, de préférence au moins 3 séquences distinctes.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention 20 est un polymère éthylénique. Par polymère "éthylénique", on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention 25 est un polymère linéaire. Par opposition, un polymère à structure non linéaire est, par exemple, un polymère à structure ramifiée, en étoile, greffée, ou autre.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention, est un polymère filmogène. Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et 30 adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est un polymère non élastomère.

35 Par "polymère non élastomère", on entend un polymère qui, lorsqu'il est soumis à une contrainte visant à l'étirer (par exemple de 30% relativement à sa longueur initiale), ne

revient pas à une longueur sensiblement identique à sa longueur initiale lorsque cesse la contrainte.

De manière plus spécifique, par "polymère non élastomère" on désigne un polymère
5 ayant une recouvrance instantanée $R_i < \leq 50\%$ et une recouvrance retardée $R_{2h} < \leq 70\%$ après avoir subi un allongement de 30%. De préférence, R_i est $< \leq 30\%$, et $R_{2h} < \leq 50\%$.

Plus précisément, le caractère non élastomère du polymère est déterminé selon le protocole suivant :

10 On prépare un film de polymère par coulage d'une solution du polymère dans une matrice téflonnée puis séchage pendant 7 jours dans une ambiance contrôlée à $23\pm 5^\circ\text{C}$ et $50\pm 10\%$ d'humidité relative.

On obtient alors un film d'environ 100 μm d'épaisseur dans lequel sont découpées des éprouvettes rectangulaires (par exemple à l'emporte-pièce) d'une largeur de 15 mm et
15 d'une longueur de 80 mm.

On impose à cet échantillon une sollicitation de traction à l'aide d'un appareil commercialisé sous la référence Zwick, dans les mêmes conditions de température et d'humidité que pour le séchage.

20 Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de 50 mm/min et la distance entre les mors est de 50 mm, ce qui correspond à la longueur initiale (l_0) de l'éprouvette.

On détermine la recouvrance instantanée R_i de la manière suivante :

- on étire l'éprouvette de 30 % (ε_{\max}) c'est-à-dire environ 0,3 fois sa longueur initiale (l_0)

25 - on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 50 mm/min et on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage, après retour à contrainte nulle (ε_i).

La recouvrance instantanée en % (R_i) est donnée par la formule ci-après:

30

$$R_i = (\varepsilon_{\max} - \varepsilon_i) / \varepsilon_{\max} \times 100$$

Pour déterminer la recouvrance retardée, on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage (ε_{2h}), 2 heures après retour à la contrainte nulle.

35

La recouvrance retardée en % (R_{2h}) est donnée par la formule ci-après:

$$R_{2h} = (\varepsilon_{max} - \varepsilon_{2h})/\varepsilon_{max} \times 100$$

A titre purement indicatif, un polymère selon un mode de réalisation de l'invention 5 possède une recouvrance instantanée R_i de 10% et une recouvrance retardée R_{2h} de 30%.

Selon un autre mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention ne comprend pas de motif styrène. Par polymère exempt de motif styrène, on 10 entend un polymère comprenant moins de 10%, de préférence moins de 5%, de préférence moins de 2%, de préférence encore moins de 1% en poids i) de motif styrène de formule $-CH(C_6H_5)-CH_2-$ ou ii) de motif styrène substitué, comme par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène.

15 Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est issu de monomères éthyléniques aliphatiques. Par monomère aliphatique, on entend un monomère ne comprenant aucun groupe aromatique.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé est un polymère éthylénique issu de 20 monomères éthyléniques aliphatiques comprenant une double liaison carbone carbone et au moins un groupement ester $-COO-$ ou amide $-CON-$. Le groupe ester peut être lié à un des deux carbones insaturés par l'atome de carbone ou l'atome d'oxygène. Le groupe amide peut être lié à un des deux carbones insaturés par l'atome de carbone ou l'atome d'azote.

25

Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence.

Par "au moins" une séquence, on entend une ou plusieurs séquences.

On précise que dans ce qui précède et ce qui suit les termes "première" et "deuxième" 30 séquences ne conditionnent nullement l'ordre desdites séquences (ou blocs) dans la structure du polymère.

Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de 35 transition vitreuse (T_g) différentes.

Dans ce mode de mise en œuvre, les première et deuxième séquences peuvent être reliées entre elles par un segment intermédiaire ayant une température de transition

vitreuse comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

5 Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence.

10 Par "essentiellement", on entend au moins à 85%, de préférence au moins à 90%, mieux à 95% et encore mieux à 100%.

Avantageusement, le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère est un polymère statistique.

15

Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles dans le milieu liquide organique de la composition de l'invention.

20 Par "séquences incompatibles l'une avec l'autre", on entend que le mélange formé du polymère correspondant à la première séquence et du polymère correspondant à la deuxième séquence, n'est pas miscible dans le liquide majoritaire en poids contenu dans le milieu liquide organique de la composition, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10^5 Pa), pour une teneur du mélange de polymères supérieure ou égale à 5 % en poids, par rapport au poids total du mélange (polymères et liquide organique 25 majoritaire), étant entendu que :

i) lesdits polymères sont présents dans le mélange en une teneur telle que le rapport pondéral respectif va de 10/90 à 90/10, et que

ii) chacun des polymères correspondant au première et seconde séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé +/- 15%.

Dans le cas où le milieu liquide organique comprend un mélange de liquides organiques, dans l'hypothèse de deux ou plusieurs liquides présents en proportions massiques identiques, ledit mélange de polymères est non miscible dans au moins l'un d'entre eux.

35

Dans le cas où le milieu liquide organique comprend un seul liquide organique, ce dernier constitue bien évidemment le liquide majoritaire en poids.

- Par "milieu liquide organique", on entend un milieu contenant au moins un liquide organique, c'est-à-dire, au moins un composé organique liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10⁵ Pa). Selon un mode de mise en œuvre, le liquide majoritaire du milieu liquide organique est une huile (corps gras) volatile ou non volatile. De préférence, le liquide organique est cosmétiquement acceptable (tolérance, toxicologie et toucher acceptables). Le milieu liquide organique est cosmétiquement acceptable, en ce sens qu'il est compatible avec les matières kératiniques, comme les huiles ou les solvants organiques couramment employés dans les compositions cosmétiques.
- 10 Selon un mode de mise en œuvre, le liquide majoritaire du milieu liquide organique est le solvant ou un des solvants de polymérisation du polymère séquencé tels qu'ils sont décrits ci-après.
- Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants. Le solvant de polymérisation peut être choisi notamment parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les alcools tels que l'isopropanol, l'éthanol, les alcanes aliphatiques tels que l'isododécane et leurs mélanges. De préférence, le solvant de polymérisation est un mélange acétate de butyle et isopropanol, ou l'isododécane.
- 20 De manière générale, le polymère séquencé peut être incorporé dans la composition à une teneur élevée en matières sèche, typiquement supérieure à 10%, supérieure à 20% et de préférence encore supérieure à 30% et de préférence encore supérieure à 45% en poids par rapport au poids total de la composition tout en étant faciles à formuler.
- 25 De façon préférentielle, le polymère séquencé ne comprend pas d'atomes de silicium dans son squelette. Par "squelette", on entend la chaîne principale du polymère, par opposition aux chaînes latérales pendantes.
- De préférence, le polymère selon l'invention n'est pas hydrosoluble, c'est à dire que le polymère n'est pas soluble dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, sans modification de pH, à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante (25°C).
- 35 Selon un mode de mise en œuvre, le polymère séquencé a un indice de polydispersité I supérieur à 2.

Avantageusement, le polymère séquencé utilisé dans les compositions selon l'invention a un indice de polydispersité I supérieur à 2, par exemple allant de 2 à 9, de préférence supérieur ou égal à 2,5, par exemple allant de 2,5 à 8, et mieux supérieur ou égal à 2,8 et notamment, allant de 2,8 à 6.

5

L'indice de polydispersité I du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids Mw sur la masse moyenne en nombre Mn.

On détermine les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) par 10 chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

La masse moyenne en poids (Mw) du polymère séquencé est de préférence inférieure ou égale à 300 000, elle va par exemple de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

15

La masse moyenne en nombre (Mn) du polymère séquencé est de préférence inférieure ou égale à 70 000, elle va par exemple de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

20

Chaque séquence ou bloc du polymère séquencé est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

25

Les températures de transition vitreuse indiquées des première et deuxième séquences peuvent être des Tg théoriques déterminées à partir des Tg théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de référence tel que le Polymer Handbook, 3rd ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

30

$$\frac{1}{Tg} = \sum_i (\omega_i / Tg_i),$$

i

ω_i étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et Tg_i étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i.

35

Sauf indication contraire, les Tg indiquées pour les première et deuxième séquences dans la présente demande sont des Tg théoriques.

L'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences
5 est généralement supérieur à 10°C, de préférence supérieur à 20°C, et mieux supérieur à 30°C.

En particulier, le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence telles que la première séquence peut être choisie parmi :

- 10 - a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
- b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
- c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C,
et la deuxième séquence peut être choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

15

On entend désigner dans la présente invention, par l'expression :

« compris entre ... et ... », un intervalle de valeurs dont les bornes mentionnées sont exclues, et

20 « de ... à ... » et « allant de ... à ... », un intervalle de valeurs dont les bornes sont incluses.

a) Séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C a par exemple une Tg allant de 40
25 à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120 °C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C .

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

30

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

35 Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C. Cette première

séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 40°C).

Dans le cas où la première séquence est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 40°C. Le copolymère peut par exemple comprendre :

- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg supérieures ou égales à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, et

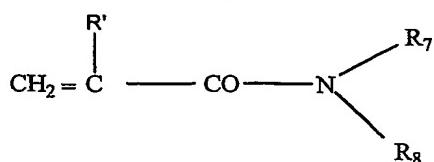
- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg inférieures à 40°C, choisis parmi les monomères ayant une Tg comprise entre 20 à 40°C et/ou les monomères ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de – 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de –50°C à 0°C à, tels que décrits plus loin, .

Les monomères dont les homopolymères ont une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, appelés aussi monomères principaux :

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$
dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant
de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1
représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} .

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$
dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate
30 d'isobornyle ou un groupe tertio butyle.

- les (méth)acrylamides de formule :



où R₇ et R₈ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isoctyle, ou isononyle ; ou R₇ représente H et R₈ représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl,

- 5 et R' désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,

- et leurs mélanges.

10

Des monomères principaux particulièrement préférés sont le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

b) Séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C

15

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C a par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C.

- 20 La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir 25 de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C. Cette deuxième 30 séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure ou égale à 20°C).

Dans le cas où la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la 35 nature et la concentration sont choisis de façon que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

Elle peut par exemple comprendre

- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100°C à 20 °C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de – 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de –50°C à 0°C et
- 5 - un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure à 20°C, tels que les monomères ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C et /ou les monomère ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, tels que
- 10 décrits plus haut.

De préférence, la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère.

- 15 Les monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, ou monomère principaux :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,
R₃ représentant un groupe alkyle non substitué en C₁ à C₁₂, linéaire ou ramifié, à
20 l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,
R₄ représentant un groupe alkyle non substitué en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;
- les esters de vinyle de formule R₅-CO-O-CH = CH₂
où R₅ représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;
- 30 - les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂,
- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- 35 - et leurs mélanges.

Les monomères principaux particulièrement préférés pour la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

5

c) Séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C

La séquence qui a une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

10

La séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.

15

La séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être issue en totalité ou en partie de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

20

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères (ou monomère principaux), qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse comprises entre 20 et 40°C. Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère 25 (dont la Tg de l'homopolymère correspondant va de 20°C à 40°C).

Les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C sont, de préférence, choisis parmi le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide et leurs mélanges.

30

Dans le cas où la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère, elle est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères (ou monomère principaux), dont la nature et la concentration sont choisis de telle sorte que la Tg du copolymère résultant soit comprise entre 20 et 40°C.

35 Avantageusement, la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issue en totalité ou en partie :

- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40°C à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50 à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, tels que décrits plus haut, et/ou

- 5 - de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C, tels que décrits plus haut,
lesdits monomères étant choisis de telle sorte que la Tg du copolymère formant la
10 première séquence est comprise entre 20 et 40°C.

De tels monomères principaux sont par exemple choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

- 15 De préférence, la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

- 20 De préférence, chacune des première et deuxième séquences comprend au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, les esters d'acide acrylique, l'acide (méth)acrylique, les esters d'acide (méth)acrylique et leurs mélanges.
Avantageusement, chacune des première et deuxième séquences est issue en totalité
25 d'au moins un monomère choisis parmi l'acide acrylique, les esters d'acide acrylique, l'acide (méth)acrylique, les esters d'acide (méth)acrylique et leurs mélanges.

Chacune des séquences peut néanmoins contenir en proportion minoritaire au moins un monomère constitutif de l'autre séquence.

- 30 Ainsi la première séquence peut contenir au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et inversement.

Chacune des première et/ou deuxième séquence, peu(ven)t comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères appelés monomères
35 additionnels, différents des monomères principaux cités précédemment.

La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont choisies de manière à ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la température de transition vitreuse désirée.

- 5 Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :
- les monomères hydrophiles tels que :
 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,
 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,
 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_6$ dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,
 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_9$, R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;
 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$, R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R_{10} représente un alkyle(C_1-C_{12})-O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R_{10} représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène
 - b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris (triméthylsiloxy) silane,

- et leurs mélanges.

Des monomères additionnels particulièrement préférés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

5

Selon un mode de réalisation, chacune des première et deuxième séquence du polymère séquencé comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

10

Selon un autre mode de réalisation, chacune des première et deuxième séquence du polymère séquencé est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement d'au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

15

Selon un mode préféré de réalisation, le polymère séquencé est un polymère non siliconé, c'est à dire un polymère exempt d'atome de silicium.

Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement une quantité inférieure
20 ou égale à 30% en poids, par exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

Le polymère séquencé peut être obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le
25 procédé de préparation suivant :

- une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),
- une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation,
- au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits,
- on laisse réagir le mélange pendant un temps T' (allant de 3 à 6 h) au bout duquel le mélange est ramené à température ambiante,
- on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

Premier mode de réalisation

- 5 Selon un premier mode de réalisation, le polymère séquencé comprend une première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite plus haut au a) et une deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b).
- 10 De préférence, la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, tels que les monomères décrits plus haut.
- Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un
- 15 homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, tels que les monomères décrits plus haut.
- De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va
- 20 de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.
- De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.
- Ainsi, selon une première variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :
- 25 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple ayant une Tg allant de 70 à 110°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle / acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide
- 30 acrylique/acrylate de méthyle.

Selon une seconde variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 70 à 100°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/méthacrylate de trifluoroéthyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate de méthyl/acide acrylique/acrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle.

Selon une troisième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- 5 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Selon une quatrième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle,
- 15 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

20 Selon une cinquième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle / méthacrylate d'isobornyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- 25 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/ méthacrylate d'isobornyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Selon une sixième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 30 115°C, qui est un copolymère méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

35

Selon une septième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle,
 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- 5 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle.

Selon une huitième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 10 90°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

15

Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative des polymères correspondant à ce premier mode de réalisation.

Les quantités sont exprimées en gramme.

20

Exemple 1 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle)

100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la 25 température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 180 g de méthacrylate de méthyle, 30 g d'acide acrylique, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.

30 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g d'acrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

35 On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly (méthacrylate de méthyle/acide acrylique) ayant une Tg de 100°C une deuxième séquence ou bloc polyacrylate de méthyle ayant une Tg de 10°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate de méthyle/acide acrylique/polyacrylate de méthyle.

5

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 52000 et une masse moyenne en nombre de 18000, soit un indice de polydispersité I de 2,89

Exemple 2 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate

d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g d'acrylate d'isobornyle, 90 g de 15 méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

20 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate

25 d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 80°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de – 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

30 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 77 000 et une masse moyenne en nombre de 19 000, soit un indice de polydispersité I de 4,05.

Exemple 3 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate

de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 150 g d'acrylate d'isobornyle, 60 g de méthacrylate de méthyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

10 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C, une deuxième séquence

15 polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de - 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 76 500 et une masse moyenne

20 en nombre de 22 000, soit un indice de polydispersité I de 3,48.

Exemple 4 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'éthyl-2 hexyle)

25

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyl, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

35 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

5 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 103 900 et une masse moyenne en nombre de 21 300, soit un indice de polydispersité I de 4.89.

10 Second mode de réalisation

Selon un second mode de réalisation, le polymère séquencé comprend une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C, conforme aux séquences décrites au c) et une deuxième séquence ayant une 15 température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b), ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite au a) ci-dessus.

De préférence, la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 20 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 25 40°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 30 à 70%.

Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 30 20°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

De préférence, la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

35 Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C ou ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère.

Ainsi, selon première variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 25 à 39°C, qui est un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, au moins un monomère méthacrylate de méthyle et au moins un monomère acide acrylique,

- une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 125°C, qui est un homopolymère composé de monomères méthacrylate de méthyle et

- une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle et

- une séquence intermédiaire comprenant au méthacrylate de méthyle, au moins un monomère acide acrylique et au moins un monomère acrylate de méthyle.

Selon seconde variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère comprenant acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle,

- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -65 à - 35°C, qui est un homopolymère de méthacrylate de méthyle et

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle /méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Selon une troisième variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acide acrylique,

- une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobornyle et

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle / acrylate de méthyle/acide acrylique.

A titre illustratif mais non limitatif les polymères correspondant à ce second mode de

réalisation peuvent être réalisés comme suit.

Exemple 5 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate de méthyle/acrylate de méthyle/acide acrylique)

100 g d'acétate de butyle sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la
5 température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 50,4 g de méthacrylate de méthyle, 21 g d'acide acrylique, 138,6 g d'acrylate de méthyle, 40 g d'acétate de butyle, 70 g d'isopropanol et 1,8 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

10 Le mélange est maintenu 1 heure à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 90 g de méthacrylate de méthyle, 70 g d'acétate de butyle, 20 g d'isopropanol et 1,2 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué par 105 g d'acétate de butyle et 45 g d'isopropanol, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 40% de matière active en polymère dans le mélange acétate de butyle / isopropanol.

20 Le polymère obtenu comprend une première séquence ou bloc poly(acrylate de méthyle/méthacrylate de méthyle/acide acrylique) ayant une Tg de 35°C une deuxième séquence ou bloc poly (méthacrylate de méthyle) ayant une Tg de 100°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate de méthyle/acide acrylique/polyacrylate de méthyle.

25 **Exemple 6 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyle-2 hexyle)**

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

30 On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 54 g d'acrylate d'isobornyle, 75,6 g de méthacrylate d'isobutyle, 50,4 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle , 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

35 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 120 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis dilué puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle) ayant une Tg de 25°C,

5 une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -50°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

10 La composition selon l'invention contient de préférence de 0,1 à 60% en poids en matière active (ou matière sèche) du polymère, de préférence de 0,5 à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40% en poids.

15 **Gélifiant**

La composition de l'invention contient également au moins un agent pour gélifier le milieu liquide organique de la composition. Le gélifiant peut augmenter la viscosité du milieu liquide organique et peut conduire à une composition solide ou coulable, lors de son

20 introduction dans ledit milieu liquide organique.

Le gélifiant peut être choisi parmi les gélifiants sous forme polymère et les gélifiants sous forme minérale.

25 Dans un mode de réalisation, le gélifiant n'est pas soluble dans une phase aqueuse ou dans l'eau.

Le gélifiant selon la présente invention est choisi de préférence parmi le groupe constitué par les agents qui gélifient par l'intermédiaire d'une réticulation chimique et les agents qui

30 gélifient par l'intermédiaire d'une réticulation physique.

Gélifiants qui gélifient par réticulation chimique

Selon un mode de réalisation, on préfère les polyorganosiloxanes élastomères réticulés de structure tridimensionnelle, tels que les résines siliconées MQ, les

35 polyalkylsesquioxanes, en particulier les polyméthylsesquioxanes et les résines réticulés par l'intermédiaire d'une hydrosilylation. Ces résines siliconées peuvent porter des

groupements hydrophiles, tels que le polyoxyéthylène ou le copoly(oxyéthylène/oxypropylène).

Comme polyorganosiloxanes pouvant être utilisés dans l'invention, on peut citer les 5 polyorganosiloxanes élastomères réticulés décrits dans la demande EP-A-0 295 886, dont la divulgation est incorporée dans ce texte par référence. Selon cette demande, ils sont obtenus par une réaction d'addition et une réticulation, en présence d'un catalyseur du type platine, d'au moins :

- (a) un polyorganosiloxane ayant au moins deux groupements alkényle inférieur en 10 C₂ à C₆ par molécule ; et
- (b) un polyorganosiloxane ayant au moins deux atomes d'hydrogène liés à un atome de silicium par molécule. Il est également possible d'utiliser les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US 5 266 321, dont la divulgation est incorporée dans ce texte par référence. Selon ce brevet, ils sont choisis en particulier parmi :
 - 15 - i) les polyorganosiloxanes comprenant des motifs R₂SiO et RSiO_{1,5} et éventuellement des motifs R₃SiO_{0,5} et/ou SiO₂, dans lesquels les radicaux R, indépendamment les uns des autres, sont choisis parmi un hydrogène, un alkyle tel que méthyle, éthyle ou propyle, un aryle tel que phényle ou tolyle, un groupement aliphatique insaturé tel que vinyle, le rapport pondéral des motifs R₂SiO aux motifs RSiO_{1,5} allant de 20 1/1 à 30/1 ;
 - ii) les polyorganosiloxanes qui sont insolubles et gonflables dans l'huile siliconée, obtenus par l'addition d'un polyorganohydrogénosiloxane (1) et d'un polyorganosiloxane (2) ayant des groupements aliphatiques insaturés de telle sorte que la quantité d'hydrogène ou de groupements aliphatiques insaturés dans (1) et (2) respectivement aille de 1 à 25 20% molaire lorsque le polyorganosiloxane est non cyclique et de 1 à 50% molaire lorsque le polyorganosiloxane est cyclique. Eventuellement, ces polyorganosiloxanes peuvent comprendre de 1 à 40 groupements oxyalkylène, tels que des groupements oxypropylène et/ou oxyéthylène.
- 30 Comme exemples de polyorganosiloxanes pouvant être utilisés selon l'invention, on peut citer ceux commercialisés ou fabriqués sous les dénominations KSG6 de Shin-Etsu, Trefil E-505C ou Trefil E-506C de Dow Corning, Gransil de Grant Industries (SR-CYC, SR DMF10, SR-DC556) ou ceux commercialisés sous forme de gels préconstitués (KSG15, KSG17, KSG16, KSG18 et KSG21 de Shin-Etsu, Gransil SR 5CYC gel, Gransil SR DMF 35 10 gel, Gransil SR DC556 gel, SF 1204 et JK 113 de General Electric. Un mélange de ces produits commerciaux peut également être utilisé.

Gélifiants qui gélifient par l'intermédiaire d'une réticulation physique

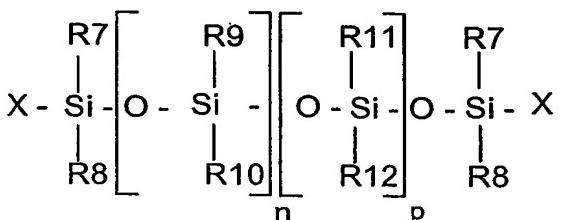
Les gélifiants qui gélifient par l'intermédiaire d'une réticulation physique, en particulier par l'intermédiaire d'une agitation moléculaire, d'interactions hydrogène, ou d'interactions dipolaires, ainsi que les polymères liposolubles ayant des groupements de cristaux

5 liquides, sont préférés.

Les gélifiants qui gélifient par l'intermédiaire d'une agitation moléculaire sont les polymères ayant des poids moléculaires élevés, préféablement supérieurs à 500 000, tels que les gommes siliconées.

10

La gomme siliconée peut répondre à la formule :



dans laquelle :

R₇, R₈, R₁₁ et R₁₂ sont identiques ou différents, et chacun est choisi parmi les radicaux alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,

15 R₉ et R₁₀ sont identiques ou différents, et chacun est choisi parmi les radicaux alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et les radicaux aryle,

X est choisi parmi les radicaux alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydroxyle et un radical vinyle,

20 n et p sont choisis de façon à conférer à la gomme siliconée une viscosité supérieure à 100 000 mPa.s, telle que supérieure à 500 000 mPa.s.

En général, n et p peuvent chacun prendre des valeurs allant de 0 à 5000, telles que de 0 à 3000.

25 Parmi les gommes siliconées pouvant être utilisées comme gélifiant selon l'invention, on peut citer celles pour lesquelles :

- les substituants R₇ à R₁₂ et X représentent un groupement méthyle, p = 0 et n = 2700, tel que le produit commercialisé ou fabriqué sous la dénomination SE30 par la société General Electric,

- les substituants R₇ à R₁₂ et X représentent un groupement méthyle, p = 0 et n = 2300, tel que le produit commercialisé ou fabriqué sous la dénomination AK 500 000 par la société Wacker,
- les substituants R₇ à R₁₂ représentent un groupement méthyle, le substituant X 5 représente un groupement hydroxyle, p = 0 et n = 2700, sous forme d'une solution à 13% dans le cyclopentasiloxane, tel que le produit commercialisé ou fabriqué sous la dénomination Q2-1401 par la société Dow Corning,
- les substituants R₇ à R₁₂ représentent un groupement méthyle, le substituant X 10 représente un groupement hydroxyle, p = 0 et n = 2700, sous forme d'une solution à 13% dans le polydiméthylsiloxane, tel que le produit commercialisé ou fabriqué sous la dénomination Q2-1403 par la société Dow Corning; et
- les substituants R₇, R₈, R₁₁, R₁₂ et X représentent un groupement méthyle et les substituants R₉ et R₁₀ représentent un groupement aryle, de sorte que le poids moléculaire de la gomme soit d'environ 600 000, par exemple le produit commercialisé ou 15 fabriqué sous la dénomination 761 par la société Rhône-Poulenc (Rhodia Chimie).

Les gélifiants qui gélifient le milieu liquide organique par l'intermédiaire d'interactions hydrogène sont choisis de préférence parmi le groupe constitué par :

- les polymères d'aminosilicones ayant des groupements triazinyle ou des 20 groupements pyrimidinyle liés aux groupements amino d'aminosilicones, tel que décrit dans la demande de brevet EP 0 751 170, dont la divulgation est incorporée dans ce texte par référence,
 - les polyamides non siliconés, dont les extrémités portent des fonctions ester ou triamide, tels que les composés décrits dans les brevets et les demandes de 25 brevet US 5 783 657, US 6 268 466, WO 01/95871, WO 00/40216, US 2002/0035237 et EP 1 068 856, dont la divulgation est incorporée dans ce texte par référence,
 - les polyuréthanes, tels que les composés décrits dans les demandes de brevet DE 100 22 247 et FR 2 814 365, dont la divulgation est incorporée dans ce texte par référence, et
 - 30 - les polymères (méth)acryliques et/ou vinyliques portant des groupements latéraux pouvant créer des interactions hydrogène mutuelles, tels que les composés décrits dans la demande de brevet WO 93/01797, dont la divulgation est incorporée dans ce texte par référence.
- 35 Les gélifiants peuvent être aussi choisis parmi le groupe constitué par :

- les copolymères tels que le polystyrène-silicone ou le polyéthylène-silicone, décrits dans les brevets US 6 225 390, US 6 160 054, US 6 174 968 et US 6 225 390, dont les divulgations sont incorporées dans ce texte par référence,

5 - les copolymères comprenant une séquence siliconée et une autre séquence ou greffon qui est polyvinyle ou poly(méth)acrylique, tels que ceux décrits dans les brevets US 5 468 477 et US 5 725 882, dont les divulgations sont incorporées dans ce texte par référence,

10 - les polymères où copolymères résultant de la polymérisation ou la copolymérisation d'un monomère éthylénique, comprenant une ou plusieurs liaisons éthyléniques, préférablement conjuguées (ou diènes),

15 - les polymères ou copolymères résultant de la polymérisation ou la copolymérisation d'un monomère éthylénique, en particulier on peut utiliser des copolymères vinyliques, acryliques ou méthacryliques. Le gélifiant éthylénique peut comprendre, par exemple, un bloc styrène (S) ou un bloc alkylstyrène (AS), et un bloc choisi parmi les blocs éthylène/butylène (EB), éthylène/propylène (EP), butadiène (B), isoprène (I), acrylate (A), méthacrylate (MA) ou une association de ces blocs.

Dans un mode de réalisation, un copolymère comprenant au moins un bloc styrène est utilisé comme gélifiant. Un copolymère tribloc et en particulier ceux du type 20 polystyrène/polyisoprène ou polystyrène/polybutadiène, tels que ceux commercialisés ou fabriqués sous la dénomination « Luvitol HSB » par BASF et ceux du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) ou de manière alternative ceux du type polystyrène/copoly(éthylène/butylène), tels que ceux commercialisés ou fabriqués sous la marque de fabrique « Kraton » par Shell Chemical Co. ou Gelled Permethyl 99A par 25 Penreco, peuvent être utilisés. Des copolymères de styrène-méthacrylate peuvent également être utilisés.

Comme gélifiant éthylénique pouvant être utilisé dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple, le Kraton G1650 (SEBS), le Kraton G1651 (SEBS), le Kraton 30 G1652 (SEBS), le Kraton G1657X (SEBS), le Kraton G1701X (SEP), le Kraton G1702X (SEP), le Kraton G1726X (SEB), le Kraton D-1101 (SBS), le Kraton D-1102 (SBS), le Kraton D-1107 (SIS), le Gelled Permethyl 99A-750, le Gelled Permethyl 99A-753-58, le Gelled Permethyl 99A-753-59, le Versagel 5970 et le Versagel 5960 de chez Penreco, et OS 129880, OS 129881 et OS 84383 de chez Lubrizol (copolymère de styrène-35 méthacrylate).

Des di- ou triblocs tels que le polystyrène-copoly(éthylène/propylène) ou le polystyrène-copoly(éthylène/butylène) tels que ceux décrits dans les demandes de brevet WO 98/38981 et US 2002/0055562 sont également inclus dans la présente invention.

- 5 Les gélifiants qui gélifient par l'intermédiaire d'interactions dipolaires sont choisis préféablement parmi les composés décrits dans les documents WO 01/30886 et US 6 228 967, dont les divulgations sont incorporées dans ce texte par référence. Les groupements ionisés desdits composés, par exemple les groupements zwitterioniques, créent lesdites interactions dipolaires.

10

Les gélifiants tels que les polymères liposolubles ayant des groupements de cristaux liquides sont également préférés selon la présente invention, notamment les polymères liposolubles dont le squelette est siliconé, vinylique et/ou (méth)acrylique, et qui possèdent des groupements de cristaux liquides latéraux, en particulier les composés 15 décrits dans la demande de brevet FR 2 816 503, dont la divulgation est incorporée dans ce texte par référence.

Dans un autre mode de réalisation, le gélifiant peut être sous forme minérale.

- 20 Le gélifiant peut être une argile modifiée. Comme argiles modifiées pouvant être utilisées, on peut citer les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'un acide gras en C₁₀ à C₂₂, telle qu'une hectorite modifiée par du chlorure de distéaryldiméthylammonium, connue également comme bentonite de quaternium-18, telle que les produits commercialisés ou fabriqués sous les dénominations Bentone 34 par la société Rheox, 25 Claytone XL, Claytone 34 et Claytone 40 commercialisés ou fabriqués par la société Southern Clay, les argiles modifiées connues sous la dénomination de bentonites de benzalkonium et de quaternium-18 et commercialisées ou fabriquées sous les dénominations Claytone HT, Claytone GR et Claytone PS par la société Southern Clay, les argiles modifiées par du chlorure de stéaryldiméthylbenzoylammonium, connues 30 comme bentonites de stéralkonium, telles que les produits commercialisés ou fabriqués sous les dénominations Claytone APA et Claytone AF par la société Southern Clay, et Baragel 24 commercialisé ou fabriqué par la société Rheox.

- 35 Comme autres gélifiants minéraux, pouvant être utilisés dans l'invention, on peut citer la silice, telle que la silice pyrogénée. La silice pyrogénée peut avoir une taille de particules pouvant être nanométrique ou micrométrique, par exemple allant d'environ 5 nm à 200 nm.

Les silices pyrogénées peuvent être obtenues par une hydrolyse à température élevée d'un composé volatil du silicium dans une flamme oxhydrique, produisant une silice finement divisée. Ce procédé permet l'obtention de silices hydrophiles possédant une 5 nombre important de groupements silanol à leur surface. Les groupements silanol peuvent être remplacés, par exemple, par des groupements hydrophobes : ceci donne alors une silice hydrophobe. Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxyle, qui sont obtenus en particulier par le traitement de silice pyrogénée en présence d'hexaméthyldisilazane. Les silices ainsi traitées sont 10 connues comme « silylate de silice » selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont commercialisées ou fabriquées, par exemple, sous les références « Aerosil R812® » par la société Degussa, et « CAB-O-SIL TS-530® » par la société Cabot ;
- des groupements diméthylsilyloxyle ou polydiméthylsiloxane, qui sont obtenus en particulier par le traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthyldisiloxane ou 15 de diméthylidichlorosilane. Les silices ainsi traitées sont connues comme « diméthylsilylate de silice » selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont commercialisées ou fabriquées, par exemple, sous les références « Aerosil R972® » et « Aerosil R974® » par la société Degussa, et « CAB-O-SIL TS-610® » et « CAB-O-SIL TS-720® » par la société Cabot ;
- 20 - des groupements dérivés de la réaction de silice pyrogénée avec des alkylates de silane ou des siloxanes. Ces silices traitées sont, par exemple, les produits commercialisés ou fabriqués sous la référence « Aerosil R805® » par la société Degussa.

Selon l'invention, une silice hydrophobe, telle qu'une silice pyrogénée, peut être utilisée 25 comme gélifiant.

Le gélifiant peut être utilisé, par exemple, en des concentrations allant de 0,05% à 35% du poids total de la composition, par exemple de 0,5% à 20% ou de 1% à 10%.

- 30 La composition selon l'invention peut comprendre, un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcool s inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les 35 polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles.

L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 10 % à 80 % en poids.

- 5 La composition selon l'invention comprend un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable (tolérance, toxicologie et toucher acceptables).

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le milieu liquide organique de la composition contient au moins un solvant organique, qui est le ou un des solvants de 10 polymérisation du polymère séquencé tel que décrit précédemment. Avantageusement, ledit solvant organique est le liquide majoritaire en poids dans le milieu liquide organique de la composition cosmétique.

Selon un mode de mise en œuvre, le milieu liquide organique comprend des corps gras liquides à température ambiante (25°C en général). Ces corps gras liquides peuvent être 15 d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides 20 liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et 25 leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryl ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le 30 diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthyléneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool 35 oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un

groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphenylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les diphenyl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphénol siloxanes ; leurs mélanges.

Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90 %, et mieux de 0,1 à 5 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le milieu liquide organique de la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, cosmétiquement acceptables (tolérance, toxicologie et toucher acceptables).

10 Ces solvants peuvent être généralement présents en une teneur allant de 0,1 à 90%, de préférence encore de 10 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 90 %.

Comme solvants utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer, outre les 15 solvants organiques hydrophiles cités plus haut, les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ; les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ; les 20 esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle ; les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ; les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, le cyclohexane ; les composés 25 cycliques aromatiques liquides à température ambiante tels que le toluène et le xylène ; les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et leurs mélanges.

La composition peut comprendre, outre le polymère séquencé décrit précédemment, un 30 polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, 35 on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges. Comme polymère filmogène, on peut

citer en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques comme la nitrocellulose.

Le polymère peut être associé à un ou des agents auxiliaires de filmification. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier

5 comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une cire. Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 120 °C.

Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METTLER.

15 Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure à 25 °C et mieux supérieure à 45 °C.

Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la crésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

25 La nature et la quantité des corps gras solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

35 Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer,
5 parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D &
10 C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

On peut également citer les pigments à effet tels les particules comportant un substrat organique ou minéral, naturel ou synthétique, par exemple le verre, les résines acrylique,
15 le polyester, le polyuréthane, le polyéthylène téraphthalate, les céramiques ou les alumines, ledit substrat étant recouvert ou non de substances métalliques comme l'aluminium, l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bronze, ou d'oxydes métalliques comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome et leurs mélanges.
20 Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. . On peut également utiliser les pigments interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.
25

Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

30 La composition selon l'invention peut comprendre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.
35

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly- β -alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrate de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone; par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de stick, de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹, après 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte anhydre.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage comme les produits pour le teint (fonds de teint), les fards à joues ou à paupières, les sticks de rouge à lèvres, les produits anti-cernes, les blush, les mascaras, les eye-liners, les produits de maquillage des sourcils, les crayons à lèvres ou à yeux, les produits pour les ongles, tels

que les vernis à ongles, les produits de maquillage du corps, les produits de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

La composition selon l'invention peut également être un produit de soin de la peau du corps et du visage, notamment un produit solaire ou de coloration de la peau (tel qu'un

5 autobronzant).

La présente invention a également pour objet un ensemble cosmétique comprenant :

- un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et

10 - une composition telle que décrite précédemment disposée à l'intérieur dudit compartiment.

Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui, d'une boîte, d'un sachet ou d'un boîtier.

15

L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, d'une bande déchirable, ou d'une capsule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée sur le corps. Il peut être également sous forme d'un élément assurant la fermeture sélective du récipient, notamment une pompe, 20 une valve, ou un clapet.

Le récipient peut être associé à un applicateur, notamment sous forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4 887 622. Il peut être également sous

25 forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application, obtenus notamment de moulage. De tels peignes sont décrits par exemple dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être sous forme d'un pinceau, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380. L'applicateur peut être sous forme d'un bloc de mousse ou d'élastomère, d'un feutre, ou d'une spatule. L'applicateur peut être libre (houppette ou éponge) ou 30 solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple dans le brevet US 5 492 426. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple le brevet FR 2 761 959.

Le produit peut être contenu directement dans le récipient, ou indirectement. A titre

35 d'exemple, le produit peut être disposé sur un support imprégné, notamment sous forme d'une lingette ou d'un tampon, et disposé (à l'unité ou plusieurs) dans une boîte ou dans

un sachet. Un tel support incorporant le produit est décrit par exemple dans la demande WO 01/03538.

L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le 5 couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, serrage, soudage, collage, ou par attraction magnétique. Par "encliquetage" on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position 10 non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre 15 d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou le polyéthylène.

Alternativement, le récipient est réalisé en matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal (ou alliage).

Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme 20 d'un tube ou d'un flacon tube.

Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois déformables de manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une surpression à l'intérieur 25 du récipient, laquelle surpression est provoquée par écrasement élastique (ou non élastique) des parois du récipient. Alternativement, notamment lorsque le produit est sous forme d'un stick, ce dernier peut être entraîné par un mécanisme à piston. Toujours dans le cas d'un stick, notamment de produit de maquillage (rouge à lèvres, fond de teint, etc.), le récipient peut comporter un mécanisme, notamment à crêmaillère, ou avec une tige 30 filetée, ou avec une rampe hélicoïdale, et apte à déplacer un stick en direction de ladite ouverture. Un tel mécanisme est décrit par exemple dans le brevet FR 2 806 273 ou dans le brevet FR 2 775 566. Un tel mécanisme pour un produit liquide est décrit dans le brevet FR 2 727 609.

35 Le récipient peut être constitué d'un boîtier avec un fond délimitant au moins un logement contenant la composition, et un couvercle, notamment articulé sur le fond, et apte à

recouvrir au moins en partie ledit fond. Un tel boîtier est décrit par exemple dans la demande WO 03/018423 ou dans le brevet FR 2 791 042.

Le récipient peut être équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du 5 récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et éventuellement, la tige dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit par exemple dans le brevet FR 2 792 618.

La composition peut être à la pression atmosphérique à l'intérieur du récipient (à température ambiante) ou pressurisée, notamment au moyen d'un gaz propulseur 10 (aérosol). Dans ce dernier cas, le récipient est équipé d'une valve (du type de celles utilisées pour les aérosols).

Le contenu des brevets ou demandes de brevets cités précédemment sont incorporés par référence dans la présente demande.

15

Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative les compositions selon l'invention.

20 **Exemple 7 : Rouge à lèvres liquide**

| INGREDIENTS | % MASSIQUE |
|--|------------|
| Polymère de l'exemple 4 | 50,0 |
| Silice (Aerosil R 972®, Degussa) | 5,0 |
| Isododécane gélifié par un copolymère éthylène/propylène/styrène et un copolymère butylène/éthylène/styrène (Versagel® MD 970, Penreco) | 7,0 |
| Polyisobutène hydrogéné | 2,1 |
| Octyldodécanol | 0,9 |
| Phényltriméthicone (DC 556, 20 cSt, Dow Corning) | 2,1 |
| Isododécane | 28,3 |
| Copolymère vinylpyrrolidone/1-eicosène (Antaron V-220®, ISP) | 1,2 |
| Pigments | 3,0 |
| Parfum | q.s. |

La formule présente une viscosité bien supérieure à la référence sans gélifiant. D'autre part, son application se fait sans difficulté avec un applicateur mousse et conduit à un dépôt homogène.

5

Exemple 8: Composition solaire

| Ingrédients | (% en poids) |
|---|--------------|
| Glycérine | 6 |
| Propyleneglycol | 6 |
| Copolymère Acrylates/C ₁₀ -C ₃₀ alkylacrylate PEMUMEN TR-2 (Noveon) | 0,3 |
| Polymère ammonium polyacryloyldimethyltaurate (HOSTACERIN AMPS -Clariant) | 0,3 |
| Cyclohexasiloxane (DOW CORNING 246 FLUID -Dow Corning) | 6 |
| Gomme de Xanthane RHODICARE XC (Rhodia) | 0,1 |
| Terephthalidene Dicamphor sulfonic Acid (MEXORYL SX - Chimex) | 1,5 |
| Triéthanolamine | q.s. |
| Octocrylene(UVINUL N539 -BASF) | 10 |
| Butylmethoxydibenzoylmethane (Parsol1789 – Roche Vitamines) | 2,5 |
| Drometrizole Trisiloxane (MEXORYL XL - Chimex) | 1,5 |
| C ₁₂ -C ₁₅ alkyl benzoate (FINSOLV TN - Witco) | 4 |
| Polymère de l'exemple 3 | 1 |
| Triéthanolamine | 0,35 |
| Conservateur et sequestrant | q.s. |

| | |
|-----|-----------|
| Eau | q.s.p.100 |
|-----|-----------|

Exemple 9 : Vernis à ongles

| | | |
|----|---|--------------|
| 5 | Polymère de l'exemple 1 | 23,8 g en MA |
| | Acétate de Butyle | 24,99 g |
| | Isopropanol | 10,71 g |
| | Hexylène Glycol | 2,5 g |
| | DC RED 7 Lake | 1 g |
| 10 | Hectorite modifiée par du chlorure de stéaryl di méthyl benzyl ammonium (Bentone® 27V d'Elementis) | 1,3 g |

Exemple 10 : Composition de mascara

| | | |
|----|--|------------|
| 15 | Cire d'abeille | 8 g |
| | Cire de paraffine | 3 g |
| | Cire de carnauba | 6 g |
| | Hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl benzyl ammonium (Bentone® 38V d'Elementis) | 5,3 g |
| 20 | Carbonate de propylène | 1,7 g |
| | Charge | 1 g |
| | pigments | 5 g |
| | Polymère de l'exemple 2 | 12 g en MA |
| 25 | Isododécane | qsp 100 |

Exemple 11 : Composition de mascara

| | | |
|----|--|-------|
| 30 | Cire d'abeille | 8 g |
| | Cire de paraffine | 3 g |
| | Cire de carnauba | 6 g |
| | Hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl benzyl ammonium (Bentone® 38V d'Elementis) | 5,3 g |
| 35 | Carbonate de propylène | 1,7 g |
| | Charge | 1 g |

| | |
|-------------------------|------------|
| pigments | 5 g |
| Polymère de l'exemple 4 | 12 g en MA |
| Isododécane | qsp 100 |

5

Exemple 12 : Vernis à ongles

| | | |
|----|---|--------------|
| 10 | Polymère de l'exemple 5 | 23,8 g en MA |
| 10 | Acétate de Butyle | 24,99 g |
| | Isopropanol | 10,71 g |
| | Hexylène Glycol | 2,5 g |
| | DC RED 7 Lake | 1 g |
| | Hectorite modifiée par du chlorure | 1,3 g |
| 15 | de stéaryl di méthyl benzyl ammonium (Bentone® 27V d'Elementis) | |
| | Acétate d'éthyle | qsp 100 g |

Exemple 13 : Composition de mascara

| | | |
|----|--|------------|
| 20 | Cire d'abeille | 8 g |
| | Cire de paraffine | 3 g |
| | Cire de carnauba | 6 g |
| | Hectorite modifiée par du chlorure | 5,3 g |
| 25 | de di-stéaryl di-méthyl benzyl ammonium (Bentone® 38V d'Elementis) | |
| | Carbonate de propylène | 1,7 g |
| | Charge | 1 g |
| | pigments | 5 g |
| | Polymère de l'exemple 6 | 12 g en MA |
| 30 | Isododécane | qsp 100 |

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition cosmétique caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, au moins un polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène non élastomère, et un agent gélifiant dudit milieu liquide organique.
- 10 2. Composition cosmétique caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, au moins un polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène exempt de motif styrène, et un agent gélifiant dudit milieu liquide organique.
- 15 3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère séquencé est un polymère éthylénique issu de monomères éthyléniques aliphatiques comprenant une double liaison carbone carbone et au moins un groupement ester -COO- ou amide -CON-.
- 20 4. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère n'est pas soluble à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone, sans modification de pH, à température ambiante (25°C).
- 25 5. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé contient des première et deuxième séquences reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.
- 30 6. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé contient des première et deuxième séquences ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes.
- 35 7. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les première et deuxième séquences sont reliées entre elles par un segment intermédiaire ayant une

température de transition vitreuse comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes,
5 caractérisée en ce que le polymère séquencé contient des première et deuxième séquences incompatibles dans ledit milieu liquide organique.

9. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a un indice de polydispersité I supérieur à 2.

10

10. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la première séquence du polymère est choisie parmi :

15

- a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
- b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
- c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, et
la deuxième séquence est choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

20

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

25

12. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

30

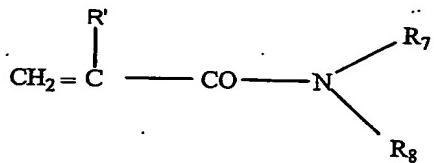
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_1$

dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$

dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



où R₇ et R₈ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel. qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isoheptyle, isoocytyle, ou isononyle ; ou R₇ représente H et R₈ représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle.

- et leurs mélanges.

13. Composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

14. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$, R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C₁ à C₁₂, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;
 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_4$, R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;
 - les esters de vinyle de formule $\text{R}_5-\text{CO-O-CH} = \text{CH}_2$ où R_5 représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;
 - les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂,
 - les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

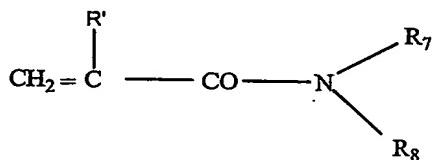
16. Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle.
17. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparés à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.
18. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.
19. Composition selon la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de monomères choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.
20. Composition selon l'une des revendications 10 à 19, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère séquencé comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, la première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 40°C et la deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.
21. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la première séquence est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.
22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que la première séquence est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

23. Composition selon la revendication 21 ou 22, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- 5 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$,
dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié,
contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou
isobutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

10 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$
dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate
d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



- 15 où R₇ et R₈ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isoocytyle, ou isononyle ; ou R₇ représente H et R₈ représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle,

20 - et leurs mélanges.

20 - et leurs mélanges.

24. Composition selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

25. Composition selon l'une des revendications 21 à 24, caractérisée en ce que la proportion de la première séquence va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

30

26. Composition selon l'une des revendications à 20 à 25, caractérisée en ce que la deuxième séquence est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui

sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

27. Composition selon l'une des revendications à 20 à 26, caractérisée en ce que la 5 deuxième séquence est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

28. Composition selon la revendication 26 ou 27, caractérisée en ce que les monomères 10 dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

R₃ représentant un groupe alkyle non substitué en C₁ à C₁₂, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement 15 intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_4$,

R₄ représentant un groupe alkyle non substitué en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes 20 choisis parmi O, N et S;

- les esters de vinyle de formule R₅-CO-O-CH = CH₂

où R₅ représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂,

- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

25

29. Composition selon l'une des revendications 26 à 28, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle.

30

30. Composition selon l'une des revendications 20 à 29, caractérisée en ce que la proportion de la deuxième séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, mieux de 15 à 50% et encore mieux de 25 à 45%.

35

31. Composition selon l'une des revendications 10 à 19, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère séquencé comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, la première séquence ayant une température de

transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C et la deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

- 5 32. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.
- 10 33. Composition selon la revendication 31 ou 32, caractérisée en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.
- 15 34. Composition selon l'une des revendications 31 à 33, caractérisée en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue de monomères choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.
- 20 35. Composition selon l'une des revendications 31 à 34, caractérisée en ce que la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.
- 25 36. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 34, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une Tg supérieure ou égale à 40°C et est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.
- 30 37. Composition selon l'une quelconque des revendications 31 à 36, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une Tg supérieure ou égale à 40°C et est un homopolymère issu de monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

38. Composition selon l'une des revendications 36 ou 37, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

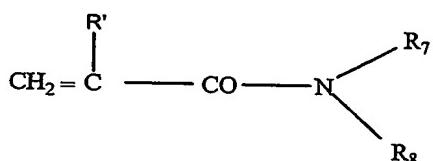
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}$,

5 dans laquelle R₁ représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R₁ représente un groupe cycloalkyle C₁ à C₁₂.

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}'$

10 dans laquelle R₂ représente un groupe cycloalkyle en C₄ à C₁₂ tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle.

- les (méth)acrylamides de formule :



où R₇ et R₈ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isoheptyle, isoocytyle, ou isononyl ; où R₇ représente H et R₈ représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle.

- et leurs mélanges.

20

39. Composition selon l'une des revendications 35 à 38, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

25

40. Composition selon l'une des revendications 36 à 39, caractérisée en ce que la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 10 à 85%, de préférence de 20 à 70% et mieux de 30 à 70% en poids du polymère.

30

41. Composition selon l'une des revendications 31 à 40, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20°C et est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

42. Composition selon l'une des revendications 31 à 40, caractérisée en ce que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20°C et est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C

5
43. Composition selon la revendication 41 ou 42, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

10 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,

R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C₁ à C₁₂, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,

15 R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;

- les esters de vinyle de formule $R_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$

où R_5 représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;

20 - les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂,

- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

25 44. Composition selon l'une des revendications 41 à 43, caractérisée en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle.

30 45. Composition selon l'une des revendications 41 à 44, caractérisée en ce que la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

35 46. Composition cosmétique selon l'une des revendications 5 à 8 ou n'importe laquelle des revendications précédentes qui en dépendent, caractérisée en ce que la première séquence et/ou la deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel.

47. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges.

5 48. Composition selon la revendication 46 ou 47, caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi :

a) les monomères hydrophiles tels que :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple :

10 l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

15 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$

dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$,

25 R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$,

30 R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, où R_{10} représente un alkyle($\text{C}_1\text{-C}_{12}$)-O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, où R_{10} représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène, et

b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris (triméthylsiloxy) silane,
- et leurs mélanges.

5

49. Composition selon l'une des revendications 46 ou 47, caractérisée en ce que chacune des première et deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel choisi parmi l'acide acrylique, l'acide (méth)acrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

10

50. Composition selon l'une des revendications 46 ou 47, caractérisée en ce que chacune des première et deuxième séquence comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

15

51. Composition selon l'une des revendications 46 ou 47, caractérisée en ce que chacune des première et deuxième séquence est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement d'au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

20

52. Composition selon l'une des revendications 46 à 51, caractérisée en ce que le ou les monomères additionnel(s) représente(nt) de 1 à 30% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

25

53. Composition selon la revendication 6 ou n'importe laquelle des revendications précédentes qui en dépendent, caractérisée en ce que l'écart entre les températures de transition vitreuse (Tg) des première et deuxième séquences est supérieur à 10°C, mieux, supérieur à 20°C, de préférence supérieure à 30°C et mieux supérieure à 40°C.

30

54. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le polymère séquencé a un indice de polydispersité supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieure ou égal à 2,8.

35

55. Composition selon la revendication 54, caractérisée en ce qu'il a un indice de polydispersité compris entre 2,8 et 6.

56. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a une masse moyenne en poids (Mw) est inférieure ou égale à 300 000.

5 57. Composition selon la revendication 56, caractérisée en ce que la masse moyenne en poids (Mw) va de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

58. Composition selon la revendication 57, caractérisée en ce que la masse moyenne en poids (Mn) est inférieure ou égale à 70 000.

10

59. Composition selon l'une des revendications 56 à 58, dont la masse moyenne en poids (Mn) va de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

15 60. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 60 % en poids en matière active de polymère, de préférence de 5 % à 50% en poids, et de préférence encore de 10 à 40 % en poids.

61. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit au moins gélifiant est choisi parmi les gélifiants sous forme polymère.

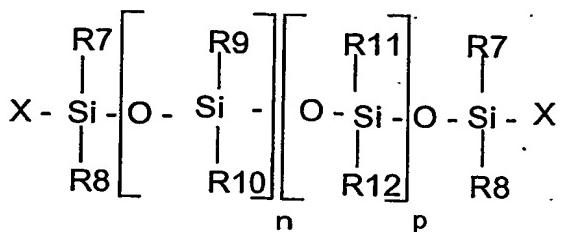
20

62. Composition selon la revendication 60, caractérisée en ce que le gélifiant polymère est choisi parmi le groupe constitué par les polyorganosiloxanes élastomères réticulés de structure tridimensionnelle, tels que les résines siliconées MQ, les polyalkylsesquioxanes et les résines réticulés par hydrosilylation.

25

63. Composition selon la revendication 62, caractérisée en ce que le gélifiant polymère comprend des groupements hydrophiles tels que des groupements polyoxyéthylène ou copoly(oxyéthylène/oxypropylène).

30 64. Composition selon la revendication 61, caractérisée en ce que les agents qui gélifient par l'intermédiaire d'une agitation moléculaire sont des gommes siliconées de formule :



dans laquelle :

R₇, R₈, R₁₁ et R₁₂ sont identiques ou différents, et chacun est choisi parmi les radicaux alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,

5 R₉ et R₁₀ sont identiques ou différents, et chacun est choisi parmi les radicaux alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone et les radicaux aryle,

X est choisi parmi les radicaux alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydroxyle et un radical vinyle,

10 n et p sont choisis de façon à conférer à la gomme siliconée une viscosité supérieure à 100 000 mPa.s, telle que supérieure à 500 000 mPa.s.

65. Composition selon la revendication 61, caractérisée en ce que le gélifiant polymère est choisi parmi le groupe constitué par les polymères d'aminosilicones ayant des groupements triazinyle ou des groupements pyrimidinyle liés aux groupements amino

15 d'aminosilicones, les polyamides non siliconés, dont les extrémités portent des fonctions ester ou triamide, les polyuréthanes et les polymères (méth)acryliques et/ou vinyliques portant des groupements latéraux pouvant créer des interactions hydrogène mutuelles.

66. Composition selon la revendication 61, caractérisée en ce que le gélifiant polymère 20 est choisi parmi le groupe constitué par

- les copolymères polystyrène-silicone ou polyéthylène-silicone,

- les copolymères comprenant une séquence siliconée et une autre séquence ou greffon qui est polyvinyle ou poly(méth)acrylique,

- les polymères ou copolymères résultant de la polymérisation ou la copolymérisation 25 d'un monomère éthylénique, comprenant une ou plusieurs liaisons éthyléniques, préféablement conjuguées (ou diènes),

- les polymères ou copolymères résultant de la polymérisation ou la copolymérisation d'un monomère éthylénique comprenant un bloc styrène ou alkylstyrène.

30 67. Composition selon l'une des revendications 1 à 60, caractérisée en ce que ledit gélifiant est la silice pyrogénée.

68. Composition cosmétique caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, a) au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène, et b) au moins un agent gélifiant dudit milieu liquide choisi parmi

- 5 - la silice pyrogénée,
- les copolymères polystyrène-silicone ou le polyéthylène-silicone,
- les copolymères comprenant une séquence siliconée et une autre séquence ou greffon qui est polyvinyle ou poly(méth)acrylique,
- les polymères ou copolymères résultant de la polymérisation ou la
10 copolymérisation d'un monomère éthylénique, comprenant une ou plusieurs liaisons éthyléniques, préférablement conjuguées (ou diènes),
- les polymères ou copolymères résultant de la polymérisation ou la copolymérisation d'un monomère éthylénique comprenant un bloc styrène ou alkylstyrène.

15

69. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit au moins un gélifiant est présent en une quantité allant de 0,05% à 35% en poids du poids total de la composition, par exemple de 0,5% à 20% ou de 1% à 10%.

20

70. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles et les matières colorantes pulvérulentes, tels que les pigments, les nacres et les paillettes.

25

71. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de stick, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion
30 biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple ou de pâte anhydre.

35

72. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques.

73. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des lèvres.

5 74. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des yeux.

75. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage du teint.

10 76. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des ongles.

77. Ensemble cosmétique comprenant :

- 15 a) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
b) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'une quelconque des revendications qui précédent.

20 78. Ensemble cosmétique selon la revendication 77 caractérisé en ce que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau thermoplastique.

79. Ensemble cosmétique selon la revendication 77 caractérisé en ce que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal.

25

80. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 77 à 79 caractérisé en ce que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est vissé sur le récipient.

30 81. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 77 à 79 caractérisé en ce que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est couplé au récipient autrement que par vissage, notamment par encliquetage, collage, ou soudage.

35 82. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 77 à 81 caractérisé en ce que la composition est sensiblement à la pression atmosphérique à l'intérieur du compartiment.

83. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 77 à 81 caractérisé en ce que la composition est pressurisée à l'intérieur du récipient.

84. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 76.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/028486 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/025, 7/02, C08F 265/06, A61K 7/48, 7/043, 7/42

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002848

(22) Date de dépôt international :
26 septembre 2003 (26.09.2003)

(25) Langue de dépôt : **français**

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Langue de publication : **français**

Publiée :

(30) Données relatives à la priorité :
02/11949 26 septembre 2002 (26.09.2002) FR
02/16437 20 décembre 2002 (20.12.2002) FR
03/06121 21 mai 2003 (21.05.2003) FR

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'ORÉAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: **8 juillet 2004**

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BLIN, Xavier [FR/FR]; 24, rue de Staël, F-75015 Paris (FR). FERRARI Véronique [FR/FR]; 12, rue St Georges, 94700 Maisons-Alfort (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(74) Mandataire : BOULARD, Denis; L'Oréal D.I.P.I., 25-29 quai Aulagnier, F-92600 Asnières (FR).

WO 2004/028486 A3

(54) Title: COMPOSITION COMPRISING A SEQUENCED POLYMER AND A GELLING AGENT

(54) Titre : COMPOSITION COMPRENANT UN POLYMÈRE SÉQUENCÉ ET UN AGENT GÉLIANT

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic composition comprising at least one non-elastomer, filmogenic, linear, sequenced, ethylenic polymer and in a cosmetically acceptable liquid medium and a gelling agent of said organic liquid medium. The invention also relates to the combination of said sequenced polymer and a gelling agent in order to improve the texture and application of said composition on keratin fibres.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène non élastomère, et un agent gélifiant dudit milieu liquide organique. L'invention a encore pour objet l'utilisation de l'association d'un tel polymère séquencé et d'un agent gélifiant pour améliorer la texture et l'application de ladite composition sur les matières kératiniques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

10/15/2005
International Application No. 03/02848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/025 A61K7/02 C08F265/06 A61K7/48 A61K7/043
 A61K7/42

FR 03/02848

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|---|
| X | US 6 153 206 A (BEDNAREK MILAN BOHUSLAY ET AL) 28 November 2000 (2000-11-28) column 2, line 51 - line 62; claims 1-19; example 1 column 2, line 1 - line 24 column 4, line 62 -column 5, line 65 column 7, line 27 - line 42 --- | 1-4,6,8, 10-13, 61,64, 69-73,84 |
| Y | FR 2 798 061 A (OREAL) 9 March 2001 (2001-03-09) page 8, line 14 -page 9, line 18; claims 1-25; examples 2,3,18-23 --- | 1-4,6,8, 10-18, 20-33, 35-53, 61,66, 68-76,84 -/- |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

| | |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
| 17 May 2004 | 01/06/2004 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Loiselet-Taisne, S |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

FR 03/02848

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|--|
| Y | DE 100 29 697 A (BASF AG) 20 December 2001 (2001-12-20) paragraph '0016! - paragraph '0019! paragraph '0071! claims 1-13; example 6; tables 1,2 --- | 1-4,6,8, 10-18, 20-33, 35-53, 61,66, 68-76,84 |
| Y,P | FR 2 823 103 A (OREAL) 11 October 2002 (2002-10-11) page 13, line 6 -page 15, line 39; claims 1-3; examples 1-3 page 16, line 6 - line 40; claims 1-15,46-56 page 3, line 43 - line 48 --- | 2-16, 56-84 |
| Y | FR 2 809 306 A (OREAL) 30 November 2001 (2001-11-30) polymère obtenu dans l'exemple 2 page 15, line 22 - line 30; examples 1,2 page 2, line 24 - line 25 claims 1-29,32,35 --- | 2-16, 56-84 |
| A | WO 00/26285 A (PENRECO) 11 May 2000 (2000-05-11) claims 1-9; examples 1-7,8A,,9; tables 3,8 ----- | 1-84 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No

FR 03/02848

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|---|------------------|--|---|--|--|
| US 6153206 | A | 28-11-2000 | NONE | | | |
| FR 2798061 | A | 09-03-2001 | FR EP JP | 2798061 A1 1082953 A1 2001089325 A | | 09-03-2001 14-03-2001 03-04-2001 |
| DE 10029697 | A | 20-12-2001 | DE AU WO EP US | 10029697 A1 7410001 A 0196432 A1 1297041 A1 2004014872 A1 | | 20-12-2001 24-12-2001 20-12-2001 02-04-2003 22-01-2004 |
| FR 2823103 | A | 11-10-2002 | FR BR CA CN EP JP US | 2823103 A1 0201257 A 2380793 A1 1381227 A 1249226 A1 2003034616 A 2003017124 A1 | | 11-10-2002 11-03-2003 10-10-2002 27-11-2002 16-10-2002 07-02-2003 23-01-2003 |
| FR 2809306 | A | 30-11-2001 | FR AU AU BR CA CN EP WO HU JP RU US | 2809306 A1 766061 B2 6245401 A 0106661 A 2377854 A1 1380828 T 1283698 A1 0189470 A1 0302198 A2 2003534264 T 2223742 C2 2002115780 A1 | | 30-11-2001 09-10-2003 03-12-2001 02-04-2002 29-11-2001 20-11-2002 19-02-2003 29-11-2001 28-10-2003 18-11-2003 20-02-2004 22-08-2002 |
| WO 0026285 | A | 11-05-2000 | AU AU CA CN EP JP WO US | 761338 B2 1131600 A 2348759 A1 1324380 T 1141111 A1 2003535918 T 0026285 A1 2002055562 A1 | | 05-06-2003 22-05-2000 11-05-2000 28-11-2001 10-10-2001 02-12-2003 11-05-2000 09-05-2002 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

International Search Report No.
PCT/FR 03/02848

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/025 A61K7/02
A61K7/42

C08F265/06

A61K7/48

A61K7/043

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|---|
| X | US 6 153 206 A (BEDNAREK MILAN BOHUSLAY ET AL) 28 novembre 2000 (2000-11-28) colonne 2, ligne 51 – ligne 62; revendications 1-19; exemple 1 colonne 2, ligne 1 – ligne 24 colonne 4, ligne 62 –colonne 5, ligne 65 colonne 7, ligne 27 – ligne 42 --- | 1-4, 6, 8, 10-13, 61, 64, 69-73, 84 |
| Y | FR 2 798 061 A (OREAL) 9 mars 2001 (2001-03-09) page 8, ligne 14 –page 9, ligne 18; revendications 1-25; exemples 2,3,18-23 --- | 1-4, 6, 8, 10-18, 20-33, 35-53, 61, 66, 68-76, 84 -/- |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Loiselet-Taisne, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No

FR 03/02848

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|--|
| Y | DE 100 29 697 A (BASF AG) 20 décembre 2001 (2001-12-20) alinéa '0016! - alinéa '0019! alinéa '0071! revendications 1-13; exemple 6; tableaux 1,2 ---- | 1-4, 6, 8, 10-18, 20-33, 35-53, 61, 66, 68-76, 84 |
| Y,P | FR 2 823 103 A (OREAL) 11 octobre 2002 (2002-10-11) page 13, ligne 6 -page 15, ligne 39; revendications 1-3; exemples 1-3 page 16, ligne 6 - ligne 40; revendications 1-15, 46-56 page 3, ligne 43 - ligne 48 ---- | 2-16, 56-84 |
| Y | FR 2 809 306 A (OREAL) 30 novembre 2001 (2001-11-30) polymère obtenu dans l'exemple 2 page 15, ligne 22 - ligne 30; exemples 1,2 page 2, ligne 24 - ligne 25 revendications 1-29, 32, 35 ---- | 2-16, 56-84 |
| A | WO 00/26285 A (PENRECO) 11 mai 2000 (2000-05-11) revendications 1-9; exemples 1-7, 8A,,9; tableaux 3,8 ---- | 1-84 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

nde Internationale No

FR 03/02848

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | Date de publication |
|--|---|---------------------|--|---|--|
| US 6153206 | A | 28-11-2000 | AUCUN | | |
| FR 2798061 | A | 09-03-2001 | FR EP JP | 2798061 A1 1082953 A1 2001089325 A | 09-03-2001 14-03-2001 03-04-2001 |
| DE 10029697 | A | 20-12-2001 | DE AU WO EP US | 10029697 A1 7410001 A 0196432 A1 1297041 A1 2004014872 A1 | 20-12-2001 24-12-2001 20-12-2001 02-04-2003 22-01-2004 |
| FR 2823103 | A | 11-10-2002 | FR BR CA CN EP JP US | 2823103 A1 0201257 A 2380793 A1 1381227 A 1249226 A1 2003034616 A 2003017124 A1 | 11-10-2002 11-03-2003 10-10-2002 27-11-2002 16-10-2002 07-02-2003 23-01-2003 |
| FR 2809306 | A | 30-11-2001 | FR AU AU BR CA CN EP WO HU JP RU US | 2809306 A1 766061 B2 6245401 A 0106661 A 2377854 A1 1380828 T 1283698 A1 0189470 A1 0302198 A2 2003534264 T 2223742 C2 2002115780 A1 | 30-11-2001 09-10-2003 03-12-2001 02-04-2002 29-11-2001 20-11-2002 19-02-2003 29-11-2001 28-10-2003 18-11-2003 20-02-2004 22-08-2002 |
| WO 0026285 | A | 11-05-2000 | AU AU CA CN EP JP WO US | 761338 B2 1131600 A 2348759 A1 1324380 T 1141111 A1 2003535918 T 0026285 A1 2002055562 A1 | 05-06-2003 22-05-2000 11-05-2000 28-11-2001 10-10-2001 02-12-2003 11-05-2000 09-05-2002 |